

10/542048 7-50.

PCT/JP03/16766

25.12.03

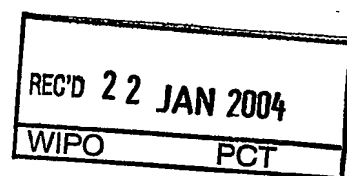
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-005561
[ST. 10/C]: [JP2003-005561]



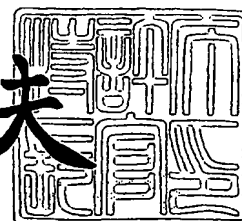
出 願 人
Applicant(s): 帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36489

【提出日】 平成15年 1月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01D 6/62
C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 服部 啓次郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 菊池 勝志

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 異形断面ポリエステル繊維の製造方法

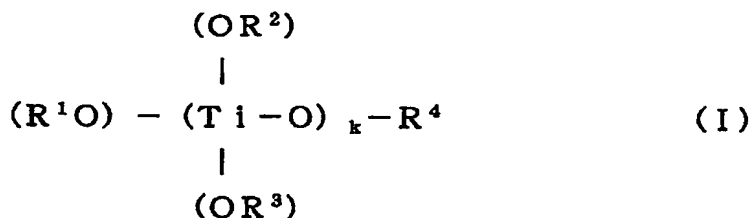
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルポリマーを熔融紡糸して、単繊維横断面に繊維断面コア部から外側へ突出したフィン部が 3～8 個存在し、下記式で定義する突起係数が 0.3～0.7 である異形断面ポリエステル繊維を製造するに際し、該ポリエステルポリマーとして、下記式 (I) で表されるチタン化合物と下記式 (II) で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルポリマーを用いることを特徴とする異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

$$\text{突起係数} = (a_1 - b_1) / a_1$$

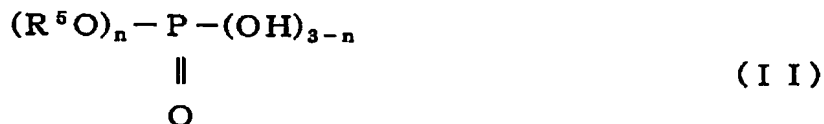
[但し、上記式中、 a_1 は繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ、 b_1 は繊維断面内面壁の内接円の半径を示す。]

【化 1】



[R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、 k は 1～4 の整数である。なお、 k が 2～4 の場合には、複数の R^2 および R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

【化 2】



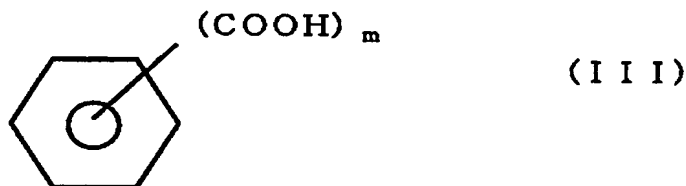
[R^5 は、炭素原子数 1～20 個のアルキル基または炭素原子数 6～20 個のアリール基であり、 n は 1 または 2 である。]

【請求項 2】 チタン化合物とリン化合物との配合割合が、チタン原子を基

準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にある、請求項1記載の異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項3】 ポリエステルが、チタン化合物を予め下記一般式(III)で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比(2:1)～(2:5)の範囲で反応させた後にリン化合物と反応させた反応生成物を触媒として重縮合して得られるポリエステルである、請求項1または2に記載の異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

【化3】



[但し、mは2～4の整数である。]

【請求項4】 リン化合物がモノアルキルホスフェートである、請求項1～3のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項5】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである、請求項1～4のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項6】 異形断面ポリエステル繊維の結晶化度が30%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項7】 異形断面ポリエステル繊維の沸水収縮率が15～70%である、請求項1～6のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、異型断面ポリエステル繊維の製造方法に関する。さらに詳しくは、吸水・速乾特性を高めるために高度に異型化された繊維断面を有するポリエステル繊維を、長期にわたり安定して熔融紡糸することができる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルはその優れた特性を生かし衣料用布帛素材として広く使用されている。衣生活の多様化、高級化、個性化と共に、天然繊維が持つ好ましい性能、例えば吸水性能をポリエステル繊維に付与する試みが続けられている。さらに、ランニングシャツあるいはゴルフシャツなどのスポーツ衣料用途においては、汗をかいても快適な状態が維持されるように、吸水性能に加え、速乾性も備えた布帛が使用されるようになり、ポリエステル繊維でも吸水・速乾性能の実現が望まれている。

【0003】

従来、ポリエステル繊維に吸水・速乾性能を付与する方法として、特許文献1に開示されているように、スルホン酸金属塩を含んだポリエステルを用いスロットおよび／またはアーム状の突起を有する繊維断面のポリエステル延伸糸（以下フラットヤーンと称する）を製造し、吸水布帛用に使用する例が提案されている。しかし、このような中空あるいはスロットおよび／またはアーム状の突起を有する繊維断面のフラットヤーンに仮撚加工を施すと、中空部分、スロットおよびアーム状の突起が潰れて、仮撚加工後の繊維断面形状は通常の仮撚加工糸の繊維断面と何ら変わらないものとなる。このようなフラットヤーンから得られたポリエステル仮撚加工糸を使用した布帛では十分な吸水・速乾性能が得られない。特許文献2には、吸水特性を高めるために高度に異形化された繊維断面、すなわち扁平度が2～4、W字状繊維断面の各凹部の開口角度が100～150度の繊維断面形状をなす、部分配向ポリエステル繊維が開示されている。しかし、このような開口角度の大きなW字型繊維断面を有する部分配向ポリエステル繊維を延伸仮撚加工すると、得られる延伸仮撚加工糸のW字開口角度はより拡大し、吸水・速乾性能は充分発現しない。また、このようなW字繊維断面形状は、扁平繊維断面形状に見られるように、繊維同士が密着充填した繊維集合体となりやすく、ますます吸水・速乾性が減退する。

【0004】

さらに我々の研究によれば、繊維の断面形状を高度に異形化させることによって、延伸仮撚加工時に受ける衝撃に耐え、延伸仮撚加工後も布帛に十分な吸水・速乾性を発現させることができることがわかった。

【0005】

しかし、ポリエステルの溶融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称する場合もある）が発現し、付着・堆積し、溶融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と称する場合もある）が進行し、ついには吐出ポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起こることが知られている。特に、上記のように高度に異型化された繊維断面を得ようとした場合、その口金吐出孔形状も複雑なものとなり、該口金異物が溶融ポリマー吐出状態に及ぼす影響が大きく、短時間の間に、異常吐出現象が発生することが多くなる。このような異常吐出現象が起こると、紡糸運転に支障をきたすのみならず、冷却・固化の過程で繊維構造斑が発生し、得られたポリエステル未延伸糸（部分配向糸）は品質斑（延伸仮撚加工時毛羽、断糸発生など）を内在したものとなる。このような製造工程上の理由からも高度に異型化された繊維断面を有するポリエステル繊維は実用化されていないのが現状である。

【0006】

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られているが、そのアンチモンは、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）の触媒として、優れた重縮合触媒性能を有する、また色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、実際に最も広く使用されている。したがって、通常のポリエステルの溶融紡糸においては、紡糸口金吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物を拭き取る為に、紡糸引き取り操作を一定間隔で中断せねばならず、この頻度が高くなるほど生産性を低下させてしまうという問題がある。

【0007】

一方、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物の付着・堆積は減少するが、ポリエステル自身の黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に使用できない色調となるという問題がある。

【0008】

【特許文献1】

特開昭54-151617号公報

【特許文献2】

特開平11-269718号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、吸水・速乾特性を高めるために高度に異型化された繊維断面を有し、毛羽が少なく色調にも優れたポリエステル繊維を、長期にわたり安定して製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究したところ、ポリエステルの重縮合触媒を適正化することにより、上記のように高度に異形化されたポリエステル繊維を安定して製造できることを見出した。また、かかる製造方法によれば、製糸性が良好であるため毛羽が少なく、しかも色相にも優れた、極めて品質の高いポリエステル繊維が得られることがわかった。

【0011】

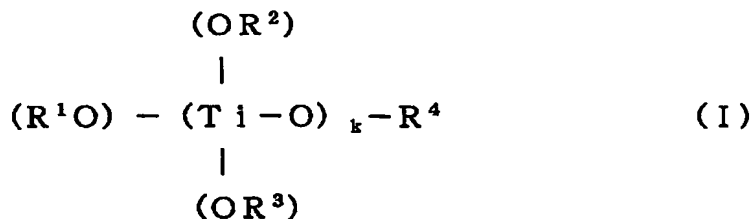
すなわち、本発明によれば、ポリエステルポリマーを溶融紡糸して、単繊維横断面に繊維断面コア部から外側へ突出したフィン部が3～8個存在し、下記式で定義する突起係数が0.3～0.7である異形断面ポリエステル繊維を製造するに際し、該ポリエステルポリマーとして、下記式(I)で表されるチタン化合物と下記式(II)で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルポリマーを用いることを特徴とする異形断面ポリエステル繊維の製造方法が提供される。

$$\text{突起係数} = (a_1 - b_1) / a_1$$

[但し、上記式中、 a_1 は繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ、 b_1 は繊維断面内面壁の内接円の半径を示す。]

【0012】

【化4】

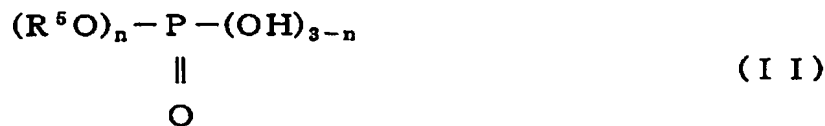


【0013】

[R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、kは1～4の整数である。なお、kが2～4の場合には、複数のR²およびR³は、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

【0014】

【化5】



【0015】

[R⁵は、炭素原子数1～20個のアルキル基または炭素原子数6～20個のアリール基であり、nは1または2である。]

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、ポリエステルポリマーを溶融紡糸して、後述する異形断面ポリエステル繊維を製造するに際し、該ポリエステルポリマーとして、上記式(I)で表されるチタン化合物と上記式(II)で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルポリマーを用いることが肝要である。これにより、吸水・速乾特性を高めるため高度に異形化された本発明のポリエステル繊維を安定して製造することができる。また、製糸性が良好であるため毛羽が少なく、しかも色相にも優れた、極めて品質の高いポリ

エステル繊維を得ることができる。

【0017】

上記チタン化合物 (I) としては、具体的には、チタントトラブトキシド、チタントライソプロポキシド、チタントラプロポキシド、チタントラエトキシドに例示されるチタントラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げるができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物との反応性の良好なチタントラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタントトラブトキシドを用いることが好ましい。

【0018】

一方、上記リン化合物 (II) としては、具体的には、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノ n -プロピルホスフェート、モノ n -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラコシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェートおよびモノアントリルホスフェートなどのモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェート、並びに、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジテトラコシルホスフェート、ジフェニルホスフェートなどのジアルキルホスフェートまたはジアリールホスフェートを例示することができる。なかでも、上記式 (II) において n が 1 であるモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェートが好ましい。

【0019】

これらのリン化合物は、混合物として用いてもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジノフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げるができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。

【0020】

上記式 (I) のチタン化合物と上記式 (II) のリン化合物との反応生成物の調整方法は特に限定されず、例えば、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、該チタン化合物と該リン化合物とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して析出物が発生する。この析出物をポリエステル製造用の触媒として用いればよい。

【0021】

ここで用いることのできるグリコールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等を例示することができるが、得られた触媒を用いて製造するポリエステルの構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

【0022】

なお、前記触媒は式 (I) のチタン化合物、式 (II) のリン化合物及びグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱により式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とが反応してグリコールに不溶の析出物が反応生成物として析出するので、この析出までの反応は均一な反応であることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とのそれぞれについて予めグリコール溶液を調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

【0023】

また、加熱時の温度は、反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得るには、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。なかでも、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合には50℃～150℃、ヘキサメチレングリコールを用いる場合には100℃～200℃の範囲がより好ましい温度であり、また、反応時間は30分間～2時間がより好ましい範囲である。

【0024】

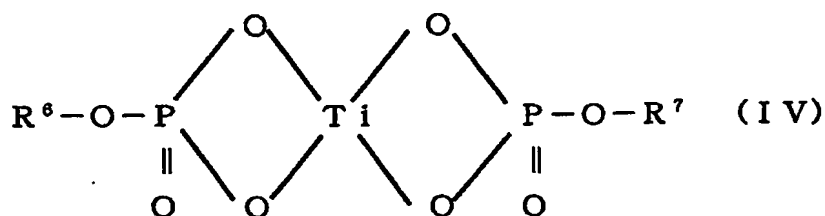
グリコール中で加熱する式(I)のチタン化合物と式(II)のリン化合物との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。該範囲内にある場合には、リン化合物とチタン化合物とがほぼ完全に反応して不完全な反応物が存在しなくなるので、該反応生成物をそのまま使用しても得られるポリエステルの色相改善効果は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

【0025】

上記の触媒においては、前記式(I) (但し、 $k=1$)のチタン化合物と、式(II)のリン化合物成分との反応生成物は、下記(IV)により表される化合物を含有するものが好ましい。

【0026】

【化6】



【0027】

(ただし、式 (IV) 中の R^6 および R^7 基は、それぞれ独立に、前記チタン化合物の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および前記リン化合物の R^5 のいずれか 1 つ以上に由来する 2 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、または、6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基である。)

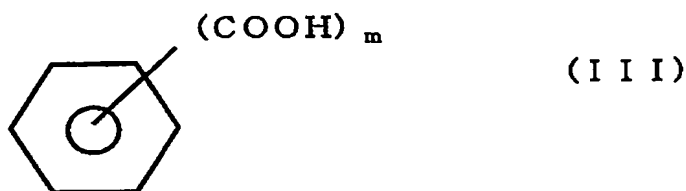
式 (IV) で表されるチタン化合物とリン化合物との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルは、良好な色調 (低い b 値) を有し、実用上十分に低いアセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量を有し、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式 (IV) で表される反応生成物は 50 質量% 以上含まれていることが好ましく、70 質量% 以上含まれることがより好ましい。

【0028】

本発明においては、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比 (2 : 1) ～ (2 : 5) の範囲で反応させた後、リン化合物と反応させた反応生成物を用いることがより好ましい。

【0029】

【化7】



【0030】

(ただし、 m は 2 ～ 4 の整数である。)

かかる多価カルボン酸およびその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく、特にチタン化合物との反応性がよく、また得られる反応生成物とポリエステルとの親和性が高いことから、トリメリット酸無水物が好ましい。

【0031】

該チタン化合物と多価カルボン酸またはその無水物との反応は、前記多価カル

ボン酸またはその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で少なくとも30分間、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間行われる。この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧で充分である。なお、このときの溶媒としては、多価カルボン酸またはその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜選択すればよい。なかでも、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレンなどが好ましく使用される。

【0032】

この反応におけるチタン化合物と式(III)の化合物またはその無水物とのモル比は適宜に選択することができるが、チタン化合物の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり軟化点が低下したりする傾向があり、逆にチタン化合物の量が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、チタン化合物と多価カルボン酸化合物またはその無水物との反応モル比は、(2:1)～(2:5)とすることが好ましい。

【0033】

この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述のリン化合物との反応に供してもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後にリン化合物と反応させてもよい。

【0034】

本発明において、上記反応生成物の存在下にポリエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出物を含むグリコール液は、析出物とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いてもよく、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、該析出物を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMRおよびXMAの金属定量分析で、その構造を確認することができる。

【0035】

本発明において、ポリエステルポリマーを得るに当たっては、上記析出物は重

縮合反応時に反応系内に存在していればよい。このため該析出物の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程等のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0036】

また、重縮合反応では、必要に応じてトリメチルホスフェートなどのリン安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0037】

さらに、得られるポリエステルの色相の改善補助をするために、ポリエステルの製造段階において、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料等、無機系以外の整色剤を添加することもできる。

【0038】

次に、前記の触媒を用いて、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族グリコールとを重縮合させてポリエステルの製造する方法について説明する。

【0039】

ポリエステルの出発原料となる二官能性芳香族カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

【0040】

もう一方の出発原料となる脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができる。

【0041】

また、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、

セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができ、ジオール成分としても脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0042】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

【0043】

上記の二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、二官能性芳香族カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

【0044】

例えば、ポリエチレンテレフタレート of 原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0045】

なお、出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルを用いる場合には、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分の質量を基準として70質量%以上使用したものであってもよい。この場合、前記アルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収された繊維

製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源として用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

【0046】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを経重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。例えば、回収ポリアルキレンテレフタレートを用いて解重合した後、解重合生成物を、低級アルコール、例えばメタノールによるエステル交換反応に供し、この反応混合物を精製してテレフタル酸の低級アルキルエステルを回収し、これをアルキレングリコールによるエステル交換反応に供し、得られたテレフタル酸／アルキレングリコールエステルを重縮合すればポリエステルを得ることができる。また、上記、回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来方法をいずれを用いてもよい。例えばエステル交換反応により得られた反応混合物からテレフタル酸ジメチルを再結晶法及び／又は蒸留法により回収した後、高温高压化で水とともに加熱して加水分解してテレフタル酸を回収することができる。この方法によって得られるテレフタル酸に含まれる不純物において、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸及びヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000ppmの範囲にあることが好ましい。上述の方法により回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステルの製造することができる。

【0047】

次に、本発明における重縮合触媒の存在下に、上記で得られた低重合体を、減圧下で、かつポリエステルポリマーの融点以上分解点未満の温度（通常240℃～280℃）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

【0048】

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が245～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が100～1kPa、好ましくは50～2kPaの条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～290℃、反応圧力は通常10～1000Paで、好ましくは30～500Paの条件下で行われる。

【0049】

このようにして、本発明の触媒を用いてポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（チップ状）のものとなす。

【0050】

得られたポリエステルの固有粘度は0.40～0.80、好ましくは0.50～0.70であることが望ましい。

【0051】

上記重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

【0052】

該固相重縮合工程に供給される粒状ポリエステルは、予め、固相重縮合を行う場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0053】

このような予備結晶化工程は、粒状ポリエステルの乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分から4時間加熱することによって行うことができるが、このような予備結晶化は、粒状ポリエステルの水蒸気雰囲気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下、あるいは水蒸気含有空気雰囲気下で、120～200℃の温度で1分以上加熱することによって行うこともできる。

【0054】

予備結晶化されたポリエステルは、結晶化度が20～50%であることが望ま

しい。なお、この予備結晶化処理によっては、いわゆるポリエステルの固相重縮合反応は進行しないので、予備結晶化されたポリエステルの固有粘度と予備結晶化される前のポリエステルの固有粘度との差は、通常 0.06 以下である。

【0055】

該固相重縮合工程は、少なくとも 1 段階からなり、温度が 190～230℃、好ましくは 195～225℃であり、圧力が 1 kPa～200 kPa、好ましくは 10 kPa～大気圧の条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。使用する不活性ガスとしては窒素ガスが望ましい。

【0056】

このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させる、水処理を行って、チップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

【0057】

このようにして得られた粒状ポリエステルの固有粘度は、0.70 以上であることが望ましい。上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

【0058】

なお、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体は、使用する芳香族ジカルボン酸成分を基準として 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上を占めるような量で用いられ、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体は脂肪族グリコールを基準として 80 モル%以上、好ましくは 90 モル%以上を占める量で用いられることが好ましい。

【0059】

本発明においては、ポリエステル繊維の単繊維横断面に、繊維断面コア部から外側へ突出したフィン部が 3～8 個存在し、下記式で定義する突起係数が 0.3～0.7 である必要がある。

$$\text{突起係数} = (a_1 - b_1) / a_1$$

[但し、上記式中、 a_1 は繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ、 b_1 は繊維断面内面壁の内接円の半径を示す。]

このような断面形状を有するポリエステル繊維は、延伸仮撚加工時に受ける衝撃に耐え、延伸仮撚加工後も布帛に十分な吸水・速乾性を発現させる性能をもっている。

【0060】

さらに、上記ポリエステル繊維は、通常の条件下で延伸仮撚を行っても、延伸仮撚加工時の糸切れ（加工断糸）および毛羽の発生が少ない。また得られる延伸仮撚加工糸も、その繊維横断面扁平度合いが繊維軸方向に適度に分散し、繊維軸方向に一様で無い繊維断面をなしており、繊維間空隙が大きな繊維集合体を形成するものとなる。このような大きな繊維間空隙は、さらなる吸水・速乾性能および該性能の洗濯耐久性向上の効果をもたらす。さらに、繊維断面扁平度合いが繊維軸方向に適度に分散する繊維集合体は、布帛での自然なドライ感をもたらすという性能も合わせ持っている。

【0061】

上記突起係数が0.3未満のフィン部は、延伸仮撚加工後の繊維断面に十分な毛細管空隙を形成する機能がなく、吸水・速乾性能を発現することができない。さらにこのような短小フィン部は、布帛に吸水処理剤を施す場合のアンカー効果が小さくなるため、該処理剤の洗濯耐久性を低下させる傾向にある。また、布帛の風合もフラットなペーパーライクなものとなる。一方、突起係数が0.7を超えるフィン部は、延伸仮撚加工時、該フィン部に加工張力が集中しやすいため、繊維断面の部分的破壊が発生して十分な毛細管形成がなされなくなり、吸水性能が不十分となる。また、延伸仮撚工程での糸切れ（加工断糸）や毛羽も頻発する。

【0062】

なお、突起係数が0.3～0.7のフィン部であっても、単繊維断面に該フィンの数が1～2個では、内側に閉じた繊維断面部分が最大1個しか形成されなくなるので、十分な毛細管現象が発現せず、吸水性能が不十分となる。また、布帛の風合もフラットなペーパーライクなものとなる。一方、8個を超える場合には、延伸仮撚加工時、フィン部への加工張力集中が発生し、繊維断面の部分的破壊が起こり、十分な毛細管形成がなされなくなり、吸水性能が不十分となる。ま

た、延伸仮撚工程での糸切れ（加工断糸）や毛羽が頻発する。

【0063】

本発明においては、ポリエステル繊維の結晶化度が30%以下、沸水収縮率が15%以上であることが好ましい。これにより、該繊維の結晶領域が増大せず、剛直な繊維構造とならないため、通常の延伸仮撚条件下で延伸仮撚加工糸の繊維断面扁平度が繊維軸方向に適度に分散しやすくなる。その結果、吸水・速乾性能および該性能の洗濯耐久性がより向上し、また布帛での自然なドライ感も発現する。一方、沸水収縮率を70%以下とすることにより、安定した繊維構造とすることができる。

【0064】

本発明の製造方法においては、公知の熔融紡糸方法を採用することができる。例えば、ポリエステルの通常条件で乾燥し、スクリュウエクストルーダー等の熔融押出機で熔融し、例えば、特許第3076372号に開示されているような、コア一部形成用円形吐出孔（図2の3）の周囲に間隔を置いて配置された3～8個、より好ましくは4～6個、の小円状開口部（図2の5）とスリット状開口部（図2の4）とが連結したフィン部形成用吐出孔を配置した紡糸口金（図2）から吐出し、従来公知の方法で冷却、固化後、捲き取る方法が採用できる。前述した結晶化度及び沸水収縮率を有する繊維とするには、巻取り速度を2000～4000m/minとするのが好ましく、より好ましくは2500～3500m/minである。

【0065】

この時、コア一部形成用円形吐出孔の半径（図2の b_2 ）、該円形吐出孔の中心点からフィン部形成用吐出孔の先端部の長さ（図2の a_2 ）等を変えることにより、繊維断面の突起係数が0.3～0.7となるように任意に設定することができる。また、スピンプロックの温度および／または冷却風量を変えることによっても、繊維断面の突起係数をある程度コントロールすることができる。なお、冷却風は、紡糸口金から5～15cm下方が上端となるように設置された長さ50～100cmのクロスフロータイプの紡糸筒から送風するのが望ましい。

【0066】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。実施例における各項目は次の方法で測定した。

【0067】**(1) 結晶化度**

広角X線回折法による。理学電気社製X線発生装置（ローターフレックスRU-200）を用い、ニッケルフィルターで単色化したCu-K α 線で散乱強度を測定し、次式で結晶化度を計算する。

$$\text{結晶化度} = \text{結晶部の散乱強度} / \text{全散乱強度} \times 100 (\%)$$

(2) 沸水収縮率

枠周1.125mの検尺機で捲数20回のカセを作り、0.022cN/dtexの過重を掛けて、スケール板に吊るして初期のカセ長 L_0 を測定する。その後、このカセを65℃の温水浴中で30分間処理後、放冷し再びスケール板に吊るし収縮後の長さ L を測定し次式で沸水収縮率を計算する。

$$\text{沸水収縮率} = (L_0 - L) / L_0 \times 100 (\%)$$

(3) 突起係数

ポリエステルマルチ繊維の断面顕微鏡写真を撮影し、単繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ(a_1)および繊維断面内面壁の内接円の半径(b_1)を測定し、下記式で突起係数を計算した。

$$\text{突起係数} = (a_1 - b_1) / a_1$$

(4) チタン元素含有量、リン元素含有量

粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光X線測定装置3270Eを用いてチタン元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

【0068】**(5) 口金異物高さ**

各実施例に示す方法、条件で熔融紡糸を行った後、紡糸口金表面に離型剤を吹き付けて、吐出ポリマーが付着しないようにして、紡糸口金を取り外し、顕微鏡

にて吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物の高さを測定した。全ての吐出孔について口金異物の高さを測定し、それらの平均値で表した。

【0069】

(6) 紡糸断糸率 (%)

人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、紡糸機運転中に発生した紡糸断糸回数を記録し下記式で紡糸断糸率 (%) を計算した。

$$\text{紡糸断糸率 (\%)} = [\text{断糸回数} / (\text{稼動ワインダー数} \times \text{ドップ数})] \times 100$$

ここで、ドップ数とは未延伸糸パッケージを既定量 (10 kg) まで捲き取った回数をいう。

【0070】

(7) 加工断糸率

スグラッグ社製 SDS-8 型延伸仮撚加工機で、10 kg 巻ポリエステルマルチ繊維パッケージを延伸仮撚加工し、5 kg 巻ポリエステル仮撚加工糸パッケージを2個作成する方法で運転した時、断糸回数を記録し、下記式で加工断糸率を計算した。

$$\text{加工断糸率} = \text{断糸回数} / (\text{稼動錘数} \times 2) \times 100$$

(8) 加工毛羽

東レ (株) 製 DT-104 型毛羽カウンター装置を用いて、仮撚加工糸を 500 m/分の速度で 20 分間連続測定して発生毛羽数をカウントした。

【0071】

(9) 織物風合

延伸仮撚加工糸に 600 回/m の撚りを施し、たて糸・よこ糸使い綾織の布帛とした。次いで、100℃で精錬・リラックス処理、180℃・45秒でプレセット乾熱処理、15%のアルカリ減量処理、130℃・30分で染色を行い、自然乾燥した後、170℃・45秒でファイナルセットを行い、織物を作成した。この織物を検査員が触感判定し下記基準で格付けした。

レベル1：自然でドライな感触がある。

レベル2：ドライ感がやや少なく感じられる。

レベル3：フラットでペーパーライクな感触がある。

【0072】

(10) 吸水速乾性 (ウィッキング値)

吸水・速乾性能の指標として、JIS L1907 繊維製品の吸水試験法、5.1.1 項吸水速度 (滴下法) に準じて、落下水滴が、ポリエステル仮撚加工糸からなる試験布表面から表面反射をしなくなるまでの秒数 (ウィッキング値) を採用した。なお、 L_{10} は、JIS L0844-A-2 法により 10 回洗濯を行った後のウィッキング値 (秒) を表す

(11) ($L^* - b^*$) 値

ポリエステル繊維を 12 ゲージ丸編機で 30 cm 長の筒編みとし、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計 CR-200 を用い、 L^* 値、 b^* 値を測定し、その差を ($L^* - b^*$) 値とした。

【0073】

[実施例 1～3、比較例 1]

チタン化合物の調製:

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 919 g と酢酸 10 g を入れて混合攪拌した中に、チタンテトラブトキシド 71 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液 (透明) を得た。以下、この溶液を「TB 溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は 1.02% であった。

リン化合物の調製:

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 656 g を入れて攪拌しながら 100℃ まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを 34.5 g 添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1 溶液」と略記する。

触媒の調製:

引き続き、100℃ に加熱コントロールした上記の P1 溶液 (約 690 g) の攪拌状態の中に、先に準備した TB 溶液 310 g をゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、100℃ の温度で 1 時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物

との反応を完結させた。この時のTB溶液とP1溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が2.0に調整されたものとなっていた。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP1-2.0触媒」と略記する。

【0074】

得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物をXMA分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン12.0%、リン16.4%であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2.1であった。さらに、固体NMR分析を行ったところ、次のような結果を得た。C-13 CP/MAS (周波数75.5 Hz) 測定法で、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト14 ppm、20 ppm、36 ppmピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS (周波数121.5 Hz) 測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク22 ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていることを示す。

【0075】

さらに、予め225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5~7であった。

【0076】

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から

60 Pa にそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

【0077】

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3 mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.630であった。

【0078】

また予め、図2に示す吐出孔形状と同じタイプの吐出孔をベースとして、スリット幅が0.10 mm および該円形吐出孔中心点から先端部までの長さ（図2のa₂）が0.88 mm のフィン部形成用吐出孔をおおの表1に示す個数有し、コア部形成用円形吐出孔の半径（図2のb₂）が0.15 mm の吐出孔群を24群穿設した紡糸口金を準備し、スピンプックに組み込み、スピンプロックに装填した。ここで前述のポリエチレンテレフタレートのペレットを、150℃で5時間乾燥した後、スクリュウ式押出機を装備した熔融紡糸設備にて熔融し、295℃のスピンプロックに導入し、該紡糸口金より吐出量40 g/min で吐出した。引き続き、紡糸口金吐出面から下方10 cm の位置が上端となるように設置された長さ60 cm のクロスフロータイプの紡糸筒から25℃の冷却風を、5 Nm³/min の割合で、ポリマー流に吹き付つけて、冷却・固化し、紡糸油剤を付与し、3000 m/min の速度で捲き取り、各々表1に示す結晶化度、沸水収縮率、フィン部個数および突起係数を有するポリエチレンテレフタレート繊維を得た。上記熔融紡糸操作は7日間連続して行った。

【0079】

この得られたポリエチレンテレフタレート繊維をスクラッグ社製のSDS-8型延伸仮撚機（3軸フリクションディスク仮撚ユニット、216 錘）に掛けて、延伸倍率1.65、ヒーター温度175℃、撚数3300回/m、延伸仮撚速度600 m/min で延伸仮撚加工を実施し、織度84 d t e x のポリエチレンテレフタレート延伸仮撚加工糸を得た。実施例1～3、比較例1におけるウィッキ

ング値 (L_0 および L_{10})、織物風合い、加工断糸率および加工毛羽の結果もまとめて表1に示す。

【0080】

【比較例2】

実施例2において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの25%エチレングリコール溶液0.121部を投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
重合触媒	チタンテトラブトキシドとモノリスホスフェートとの反応生成物	チタンテトラブトキシドとモノリスホスフェートとの反応生成物	チタンテトラブトキシドとモノリスホスフェートとの反応生成物	チタンテトラブトキシドとモノリスホスフェートとの反応生成物	Sb_2O_3
重合触媒中のチン化合物とリン化合物の配合割合*	2.0	2.0	2.0	2.0	—
フィン部個数	3	4	6	2	4
突起係数	0.51	0.48	0.48	0.50	0.48
結晶化度 (%)	21	22	22	22	20
沸水収縮率 (%)	59	56	55	59	57
ウィッキング値 L_0 (秒) L_{10} (秒)	0 10	0 3	0 7	24 70	0 11
紡糸7日後口金異物高さ (μm)	3.0	2.5	3.7	4.3	89
7日間の紡糸断糸率 (%)	0.3	0.5	1.0	0.8	5.4
毛羽個数 ($10^4 m$)	2	3	1	2	31
延伸仮撚加工断糸率 (%)	3.2	3.4	4.2	2.3	25.4
($L^* - b^*$) 値	88	97	95	92	92
織物風合い格付け	レベル1	レベル1	レベル1	レベル3	レベル1

*1: チタン原子を基準として、リン原子のモル比率を示す

【0082】

【発明の効果】

本発明によれば、吸水・速乾特性を高めるために高度に異型化された繊維断面を有するポリエステル繊維を、長期間安定して製造することができる。また、本

発明の製造方法により得られた異形断面ポリエステル繊維は、毛羽が少なく、色調にも優れており、極めて高い品質を有しており高級衣料用途などにも応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

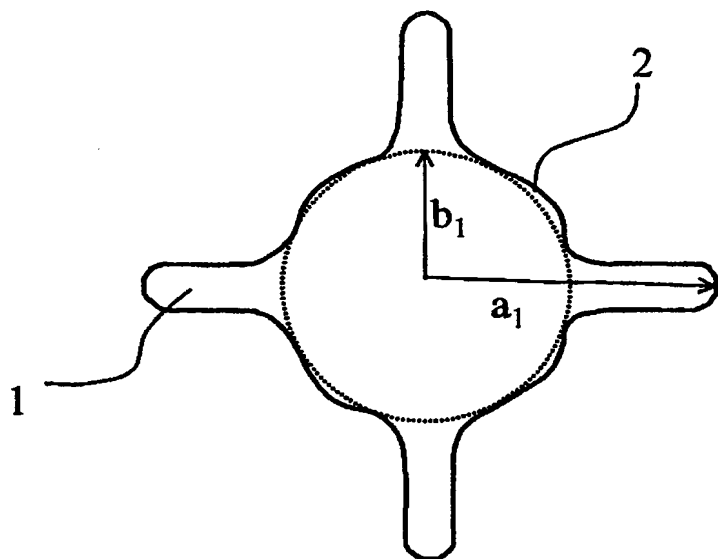
本発明により得られる異形断面ポリエステル繊維の単繊維横断面を例示した図。
。

【図 2】

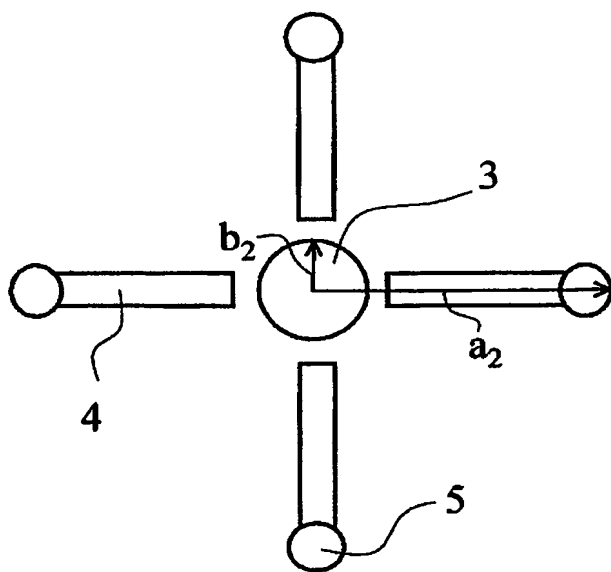
本発明に用いる紡糸口金の吐出孔の形状を例示した図。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸水・速乾特性を高めるために高度に異型化された繊維断面を有し、毛羽が少なく色調にも優れたポリエステル繊維を、長期にわたり安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 ポリエステルポリマーを熔融紡糸して、単繊維横断面に繊維断面コア部から外側へ突出したフィン部が3～8個存在し、突起係数が0.3～0.7である異形断面ポリエステル繊維を製造するに際し、該ポリエステルポリマーとして、特定のチタン化合物とリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルポリマーを用いる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 5 5 6 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社